

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-097086

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

---

(51)Int.Cl. G03G 5/00  
G03G 5/05

---

(21)Application number : 09-196148

(71)Applicant : XEROX CORP

(22)Date of filing : 22.07.1997

(72)Inventor : COSGROVE ROBERT T  
CHAMBERS JOHN S  
YUH HUOY-JEN

(30)Priority

Priority number : 96 691064 Priority date : 31.07.1996 Priority country : US

---

(54) ADJUSTABLE IMAGE FORMING ELEMENT AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor in which electric response characteristics adjustable according to the use can be easily and stably obt'd. without changing chemical components in each layer, and to provide its production method.

SOLUTION: The forming method of this electrophotographic photoreceptor includes (a) a process to select a desired sensitivity range and desired light intensity necessary for a photoreceptor, and (b) a process to form a photoreceptor consisting of a supporting substrate and a photoconductive layer and having the desired sensitivity range and desired light intensity. The photoconductive layer contains a charge producing material and the photoreceptor is obt'd. by forming the photoconductive layer on the supporting substrate. The charge producing material is prepared by a method which includes a process to finely pulverize a photoconductive material for a specified time. Therefore, the photoreceptor is controlled to have the desired sensitivity range and desired light intensity. The pulverizing time is determined according to the desired sensitivity range and desired light intensity.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-97086

(43)公開日 平成10年(1998)4月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 G 5/00	1 0 1	G 0 3 G 5/00 1 0 1
5/05	1 0 2	5/05 1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-196148

(22)出願日 平成9年(1997)7月22日

(31)優先権主張番号 08/691, 064

(32)優先日 1996年7月31日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 590000798

ゼロックス コーポレイション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロチェスター ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72)発明者 ロバート ティー コスグローブ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ

スター トレードウィンド ドライブ 12

(72)発明者 ジョン エス チャンパース

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ

スター ニコルソン ストリート 31

(74)代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 調整可能な画像形成素子およびその作製方法

(57)【要約】

【課題】 用途毎に調製可能な電気応答特性を各層の化学成分を変えことなく、簡単かつ安定に得られる電子写真用光受容体およびその作製方法を提供する。

【解決手段】 電子写真用光受容体の形成方法は、

(a) 光受容体用に必要な所望の感度域と所望の光強度とを選択する工程と、(b) 支持基板と光発電層とを含み、前記所望の感度域と所望の光強度をもつ前記光受容体を形成し、前記光発電層が電荷発生材料を含み、前記支持基板上への前記光発電層の塗布によって形成される工程とからなり、前記電荷発生材料は、光発電材料を所定時間分散粉碎することを含む方法によって作製され、これにより前記光受容体が前記所望の感度域と所望の光強度とをもつように調整され、該所定時間は前記所望の感度域と所望の光強度に応じて選択されるものであることを特徴とする電子写真用光受容体の形成方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子写真用光受容体の形成方法は、

(a) 光受容体用に必要な所望の感度域と所望の光強度とを選択する工程と、(b) 支持基板と光発電層とを含み、前記所望の感度域と所望の光強度をもつ前記光受容体を形成し、前記光発電層が電荷発生材料を含み、前記支持基板上への前記光発電層の塗布によって形成される工程と、からなり、

前記電荷発生材料は、光発電材料を所定時間分散粉碎することを含む方法によって作製され、これにより前記光受容体が前記所望の感度域と所望の光強度とをもつように調整され、該所定時間は前記所望の感度域と所望の光強度に応じて選択されるものであることを特徴とする電子写真用光受容体の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は調整可能な電気応答特性をもつ画像形成素子と光受容体およびその製造方法に関し、特に調整可能な感度と光誘起放電曲線をもつベンゾイミダゾールペリレン含有の光受容体の製造方法に

## 【0002】

【従来の技術】 単層または多層構造の画像形成素子は従来から周知のものである。例えば積層形の画像形成素子として、米国特許第4,265,990号(本出願明細書の参考文献)に記載されているような電荷発生層と電荷輸送層とを分離した構成のものがある。他の方式の画像形成素子として米国特許第4,251,612号(本出願明細書の参考文献)記載のオーバーコート式感光部材がある。同部材はホール輸送層でオーバーコートされたホール注入層、続いての光発電層のオーバーコート、および絶縁性有機樹脂でのトップコートを含むものである。これらの特許で開示された光発電層材料には三方晶セレンやフタロシアニンなどがあり、輸送層材料にはアリルジアンミン類などがある。

【0003】 ベンゾイミダゾールペリレン顔料は画像形成素子用材料としてよく知られている。例えば米国特許第4,587,189号および5,225,307号(いずれも本出願明細書の参考文献)にベンゾイミダゾールペリレン顔料についての開示がある。さらに、米国特許第5,484,674号(本出願明細書の参考文献)には特定のベンゾイミダゾールペリレンからなる積層式の光導電性画像形成素子が開示されている。同特定のベンゾイミダゾールペリレンにおいては、シクロヘキサンなどの有機溶剤との接触により感光性と分散性を改良したペリレンが生成されている。

【0004】 また、ある特定のペリレン顔料を光導電性物質として使用することも周知である。例えばヘキストのヨーロッパ特許出願公告0040402、DE3019326には、N, N'-2置換ペリレン-3, 4,

9, 10-テトラカルボキシジミド顔料の光導電性物質への適用についての記載がある。特に同出願公告は、400nmから700nmの波長域での分光応答特性を向上した、N, N'-ビス(3-メトキシプロピル)ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボキシジミドからなる二層式負充電形光受容体の例を開示している。また米国特許第3,871,882号にも特別なペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸誘導体染料からなる光導電性物質が開示されている。同特許の開示によれば、該光導電層は色素成分の真空蒸着により好適に形成される。また同特許では特に、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジミド誘導体を用いた二層式光受容体で400nmから600nmの波長範囲に分光応答性をもつものが開示されている。

【0005】 さらに米国特許第4,419,427号に二層式光導電層をもつ電子写真記録媒体が開示されている。同光導電層は、電荷担体であるペリレンジミド色素を含む第1の層と、露光時に電荷輸送材料となるひとつまたはふたつ以上の化合物をもつ第2の層で構成されたものである。

【0006】 対称並びに非対称構造をもつ種々のタイプのペリレン顔料が一般によく知られている。該ペリレン類は通常ペリレンテトラカルボン酸2無水化物と一級アミンとの反応、または同無水化物とアリール、アルキル、ピリジジリアミンとの反応、あるいはナフチル化合物との反応によって作製される。特に、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸2無水化物から得られる光導電性ペリレン顔料の光導電体への適用について米国特許第3,871,882号および3,904,407号(いずれも本出願明細書の参考文献)に開示がある。米国特許第3,871,882号には、電荷輸送層を被覆した光導電性素子中の真空蒸着製薄膜電荷発生層へのペリレン2無水化物およびビスイミドの適用についての例示がある。前記ビスイミドにおいてRは一般にH、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の低級アルキル、アリール、アリル置換物、アルキルアリール、ヘテロ環群あるいはNHR'群(R'はフェニル、フェニル置換物またはベンゾイル)である。米国特許第3,904,407号では、Rがクロロフェニルあるいはメトキシフェニルである適当な顔料を含んだ一般のビスイミド化合物(Rはアルキル、アリール、アルキルアリール、アルコキシルまたはハロゲンあるいはヘテロ環置換基)を用いた例が示されている。またペリレンとその製造方法について米国特許第5,019,473号および5,225,307号(いずれも本出願明細書の参考文献)に開示がある。

【0007】 画像形成素子や光受容体などの感光性素子は一般に均質な電荷発生材料層を含んでいる。電荷発生材料は通常光導電性の顔料微粒子で形成される。したがって様々な微粒子顔料の作製方法が開発されており、最終的に発電層塗膜が優れた分散性と調整可能な電気的性

質並びに印刷性をもつようにされている。しかしながら、多くの文献に記載された従来技術による光導電性ペリレンを含む光受容体とその製造方法にはいくつかの難点がある。例えば米国特許第4, 587, 189号および4, 578, 333号記載の方法では、真空塗布法を用いてサブミクロン厚さの光受容体用電荷発生層が作製されている。同層は一般に薄膜であり、本質的に耐摩耗性に乏しく、取扱い時のこすれやひっかきによって簡単に損傷を受ける。このことは光受容体中の欠陥量を著しく増加させ、後に印刷欠陥発生の原因になる。

【0008】他の方法においては、未精製の合成原料から有害不純物を除去するために昇華法によるペリレン顔料の高純度化処理が行われている。この処理については米国特許第5, 225, 307号に開示例がある。前記高純度化処理後、該従来方法にしたがって顔料、バインダおよび溶剤がかき混ぜ練られ、特定の高分子バインダ中ペリレンが分散されたペリレン分散体を作製される。しかしながら、この分散体を用いて作製した光受容体にはかなりの感光性のロスが生じる。さらに混練(milling)工程が長引くことは様々な弊害が生じる恐れがある。例えば高分子バインダが微小な破片に分解し、このために本来高分子がもたらす安定化効果が失われ、分散体の不安定化と電荷発生層塗膜の均一性の低下を招く恐れがある。

【0009】また顔料および塗料工業で行われている予備粉碎(premilling)処理も粒径減少法としてよく用いられる。一般に、この予備粉碎処理では、ジャーミル、振動ミルあるいはアトライタ中で粉碎媒体を用いて顔料の乾式粉碎が行われる。粉碎媒体として鋼球、セラミックボールあるいはガラスビーズなどがある。また粉碎効率を高めるためにハロゲン化アルカリ塩、炭酸塩、硫酸塩あるいはリン酸塩などの無機塩類が粉碎用混合物に添加される。粉碎動作により高い剪断力と衝撃力とが発生し、これにより顔料の凝集が解かれて微細化が行われる。例えば米国特許第5, 019, 473号に、ペリレン顔料を電荷発生性分散体の作製に使用する前に乾式予備粉碎処理により同顔料の粒径を減少させた例が開示されている。ただし塩類がもたらす不純物は完全に洗浄、除去あるいは顔料から分離することが必要である。さもないと光受容体の電気特性および印刷性が最終的に多大な悪影響を被る。粉碎、洗浄、分離および乾燥を含むこの多段処理工程は製造価格を高騰させると共に工程を複雑にする。さらにペリレン顔料には接着性が高く、顔料同士の粘着による粗大な凝集物が生成しやすいものがある。この場合は米国特許第5, 019, 473号に記載されているような乾式粉碎法は粒径減少に対して効果的でない。また顔料の処理に用いた調製容器の壁に堆積して残る分の材料損失が無視できない。また大きな粒径分布のばらつきも認められる。

【0010】また顔料粒径を減少させる上で酸ペースト

法も周知のものである。例えば米国特許第4, 557, 868号には、濃硫酸に溶解したフタロシアニンによる酸性混合物の作製および同混合物の水中希釈によるフタロシアニン微粒子の作製についての開示がある。該作製した微粒子は電子写真用光受容体の電荷発生層の形成に使用されている。これまでの報告によれば、VOPc、TiOPc、H<sub>2</sub>PcおよびCuPcなど多くのフタロシアニン系顔料がこの方法で処理されている。不幸なことに、ペリレンを含む各種顔料は酸との反応により化学的な劣化を来し、スルホン化物を生成する。このため結果的に電荷発生層の充電特性が悪化する。したがって、高品質の光導電性ペリレン顔料を作製する上で酸ペースト法は特に適したものではない。

【0011】また別種の顔料および他の材料用の分散粉碎処理も周知のものである。例えば米国特許第5, 084, 100号および4, 469, 523号(いずれも本出願明細書の参考文献)には、キナクリドンの粒径を減少させるための分散粉碎処理についての開示がある。米国特許第5, 084, 100号開示の分散粉碎処理の例では、キナクリドンの粉碎が硫酸アルミニウム水和物および結晶化溶媒としてのC<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>の二塩基カルボン酸の低級アルキルエステルとの混在下で行われている。一般にこの処理はミル中で通常2から10時間キナクリドンと溶剤を粉碎させることで行われる。ミルとして適当な粉碎媒体を備えたボールミル等があり、粉碎媒体として鋼ショット品、鉄釘またはスパイク、あるいはセラミックビーズなどがある。米国特許第4, 469, 523号開示の分散粉碎処理では、未精製のキナクリドンをボールまたはロッドミルで顔料サイズの粒材に粉碎することでキナクリドンの粉碎を行っている。該未精製のキナクリドンは顔料に対する重量比で3から10部のほう酸ナトリウム5水和物と、5から40%の一水酸基アルコールと、を含み、同アルコールは分子量150から600の4から8炭素原子からなるポリエチレングリコールを含むものである。しかしながら、これらの文献には粉碎処理による光受容体の電気応答特性の制御については開示されていない。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】電気応答特性が簡単かつ安定に得られるような光受容体用の材料とその作製方法が継続的に必要である。例えば、特定の感度と光誘起放電曲線を持ち、これによって高品質の画像が得られるような光受容体が必要である。あるいはまた、光受容体の構造全体の再設計および(あるいは)光受容体の各層の化学成分を変えることなく電気応答特性を用途毎に調整できる方法が必要である。

【0013】本発明は上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、電子写真用光受容体の形成方法を提供することである。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】前述した目的を達成するため、本発明の電子写真用光受容体の形成方法は、

(a) 光受容体に必要な所望の感度域と所望の光強度の選択、および(b) 支持基板と光発電層とを含む前記所望の感度域と所望の光強度をもつ前記光受容体の形成、を含む。また前記光発電層は電荷発生材料を含む光発電層を含み、該支持基板上への光発電層の塗布によって形成されるものである。

【0015】この形成方法において、前記電荷発生材料は光発電材料を分散粉砕することを含む方法で作製される。同粉砕は前記所望の感度域と所望の光強度に応じて選択された所定時間で行われ、これによって前記光受容体が前記所望の感度域と所望の光強度をもつように調整される。

【0016】したがって本発明は、用途毎に電気応答特性の調整が可能な画像形成素子(とりわけ光受容体)およびその製造方法を提供するものである。すなわち本発明によって一組の材料から多彩な製品群を開発することが可能になり、これにより開発費と材料投資額が節約されたと共に特注の光受容体製品を迅速に配達することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の方法を用いることにより、用途に応じて電気応答特性を選択し得る光受容体の製造が可能になる。一般に光受容体の形成は、ブロック層、電荷発生層および電荷輸送層を基板表面に塗布することで行われる。また必要に応じて、高接着性アンダーコート、オーバーコートおよびカール防止層が任意に設けられる。あるいは単層の光導電層を基板に塗布してもよい。希望に応じて、多層構造の光受容体の塗膜形成順序を変えることができる。つまり電荷発生層の形成前に電荷輸送層を塗布してもよいし、電荷輸送層の形成前に電荷発生層を塗布してもよい。一般に光導電性塗膜は均質であり、かつ膜形成用バインダに分散した粒子を含んでいる。この均質な光導電層は有機系または無機系のいずれでもよく、層中の分散粒子も有機系または無機系のいずれの光導電性粒子であってもよい。

【0018】本発明の光受容体において電荷発生層はベンゾイミダゾールペリレン系電荷発生材料を用いて形成される。同材料は一般にベンゾイミダゾールペリレン系顔料といわれるものである。既存の光受容体用ベンゾイミダゾールペリレン系電荷発生材料はすべて本発明の光受容体に適用できる。例えば適当なベンゾイミダゾールペリレン系電荷発生材料として米国特許第4, 587, 189号および5, 225, 307号(いずれも本出願明細書の参考文献)に開示のものがある。本発明に特に適するものの例として、ベンゾイミダゾ(2, 1-a : 1', 2'-b')アントラ(2, 1, 9-def : 6, 5, 10-d' e' f')ジソキノリン-6, 11-ジオーネおよびビスベンゾイミダゾ(2, 1-a :

2', 1'-a')アントラ(2, 1, 9-def : 6, 5, 10-d' e' f')ジソキノリン-10, 21-ジオーネの構造式をもつベンゾイミダゾールペリレンのシスおよびトランス異性体がある。

【0019】後述のベンゾイミダゾールペリレンの処理後、得られた粒子は好ましくは約0.03から0.2  $\mu$ mの平均粒子サイズ(平均粒径)である。より好適には同粒子は約0.05から0.15  $\mu$ mの平均粒径をもち、さらに好適には約0.05から0.1  $\mu$ mの平均粒径をもつ。

【0020】本発明におけるベンゾイミダゾールペリレンの処理は、作製後の光受容体に要求される所望の電気応答特性に応じて行われる。つまり本発明者達は、粒子の処理パラメータの調整により特定のベンゾイミダゾールペリレンが得られること、並びにこのことを応用して標準材料で光受容体の作製を行った場合に所望の感度域や光強度などの電気応答特性が得られることを見いだした。かかる性質により、用途毎に調整された光誘起放電曲線をもつ光受容体が単にベンゾイミダゾールペリレンの処理条件を変えるだけで得られる。この場合光受容体の構造および電荷発生材料並びに電荷輸送層材料を再設計する必要はない。

【0021】本発明においては、バルク状のベンゾイミダゾールペリレンが所定時間の分散粉砕によって処理される。とりわけ、分散粉砕時間が変化しても減衰電圧あるいは電圧/電荷密度の挙動には変化がみられないことが発見されている。言い換えると、ベンゾイミダゾールペリレンの処理条件によって光受容体の電気応答特性を変化させることができるが、この処理条件の違いは光受容体への印加電圧と光受容体表面の電荷密度との関係に対しては有意な影響を及ぼさない。

【0022】本発明の実施形態において、粗大なベンゾイミダゾールペリレンは約2から100時間の分散粉砕を施される。当然のことながら、粉砕時間の長さは該粒子材料を組み込む光受容体に必要な所望の電気応答特性に基づく。また、この処理時間は他の要因によっても影響を受ける。例えば粉砕装置の型式、粉砕装置に用いた粉砕媒体、ベンゾイミダゾールペリレン出発原料の物理的性質(寸法など)等の影響である。本発明の実施形態における粉砕時間は約3から75時間が好適であり、特に好適には約4から65時間である。しかしながらこの範囲外の粉砕時間も適宜使用可能であり、状況に応じ従来技術を用いて同時間の調整を行なうことができる。

【0023】本発明から明らかなように、光受容体の電気応答特性は構造等の諸要因が一定であればベンゾイミダゾールペリレンの粉砕時間にはほぼ正比例する。すなわち、粉砕時間が増加するにしたがい感度( $dV/dX$ 、600Vの $V_{ddp}$ での $V-cm^2/erg$ を測定した)が高まることが判明している。同様に、粉砕時間が増すにしたがい光強度( $X$ 、100Vでの $erg/cm^2$ を測

定した)が減少することが判明している。またこれと同時に、粉碎時間が増加するにしたがい、ベンゾイミダゾールペリレンの平均粒径の減少が生じる。したがって所望の感度と光強度に基づいた適当な粉碎時間を選択することにより、所望の特定の光誘起放電曲線をもつ所望の光受容体が得られる。

【0024】本発明の実施形態において、光受容体は好ましくは、所望の感度と所望の光強度をもち、これにより同受容体を標準の電子写真画像形成工程に適用し得る。具体的には光受容体が600Vの $V_{ddp}$ で約40から90V-cm<sup>2</sup>/ergの感度をもつことが好適であり、さらに好適には約50から80V-cm<sup>2</sup>/ergの感度をもつ。光受容体は、好ましくは100Vで約7から約25erg/cm<sup>2</sup>の光強度を有し、さらに好ましくは約10から約20erg/cm<sup>2</sup>の光強度を有する。本発明によればこれらの電気応答特性は、前記同特性と分散粉碎時間との相関により簡単に得ることができる。

【0025】分散粉碎は各種の適当な粉碎装置を用いて行われる。例えば、ジャーマル、ボールミル、アトライタ、サンドミル、ペイントシェーカー、ダイノ(dyn-o)ミルまたはドラムタンブラー(drum tumbler)などの装置で同粉碎が行われる。これらの装置は適当な粉碎媒体を含み、同粉碎媒体として丸もしくは球状あるいは筒状の鋼球製粉碎ビーズ、筒状セラミックビーズ、ガラス球、球状のメノウ玉または小石などがある。また本実施形態においては、粉碎装置はシクロヘキサンなどの溶剤を一定量含んでおり、これにより電荷発生層の塗布に用いる塗膜用分散体を作製できる。各種の適当な溶剤が同様に使用でき、同溶剤量の調整により粘度の適正化および適正な粉碎が行える。

【0026】また、あらゆる既存の粉碎操作および装置を本発明の実施形態に使用することができる。粉碎時間の適正範囲は、採用した粉碎操作の種類や該装置で用いた粉碎媒体の種類等の諸要因に基づいて変化する。すなわち所望の電気応答特性を得るための適当な粉碎時間は各種の粉碎操作との関連の上で適宜選択される。

【0027】このように本発明の光受容体はベンゾイミダゾールペリレン粒子を含んでおり、同粒子により所望の電気応答特性をもつ光受容体が得られる。同粒子は光受容体の感光性を高めるだけでなく、電荷発生層中の欠陥の低減をもたらす。一般に合成法あるいは精製法においては粒径10から15μm以上等の巨大な電荷発生材料粒子が形成される。例えば米国特許第5,225,307号記載のペリレン顔料の精製に使用されている昇華精製法では長さ数mmのペリレン粒子が生じる。光受容体において、厚さ0.2から1μmといった薄膜電荷発生層を塗布するためには微粒子の寸法はサブミクロン域(好ましくは0.2μm以下)が望ましい。さらに粒子の形状と形態とが塗布層の均一性に影響を与える。例え

ば長針状の粒子は巨大な団粒に凝集する傾向があり、このために電荷発生性粒子の微視的に不均一な堆積をひき起こし、結果的に光受容体中に点状欠陥を発生させる。一般に電荷発生材料の巨大凝集物が偏在した領域では放電電流が増加し、同材料の希薄な領域では同電流が減少する。この均一性の欠如は、解像度、画質、一様性および背景画質等の光受容体の印刷品質に著しい悪影響を与える。

【0028】このようにして作製した粒子状のベンゾイミダゾールペリレンを用いて従来方法による各種仕様の光受容体の形成を行なうことができる。

【0029】本発明の実施形態により作製したベンゾイミダゾールペリレン粒子はそのまま光受容体の電荷発生層の形成に使用することも可能である。一般的には、薄膜発電層の塗布性を改良しかつ優れた機械的性質を得るために、作製したベンゾイミダゾールペリレン粒子を高分子溶液中に再分散することが好ましい。限定するものではないが適当な高分子溶液の例として、ポリカーボネートのトルエンまたはテトラヒドロフラン溶液、あるいはポリスチレン-*b*-ビニルピリジンのトルエン溶液がある。一般に該高分子溶液は約0.01から1重量部の高分子と10重量部の溶剤を含む。通常、高分子溶液に分散したベンゾイミダゾールペリレンの量は最終的に約5から95重量%の範囲にあり、好適には全溶液中の約30から80重量%の範囲にある。本発明の該電荷発生層を含む光受容体により感光性や分散の均一性等の品質が向上することが実証される。例えば本発明の方法で得られたベンゾイミダゾールペリレン粒子は、分散粉碎後光受容体中でより良好な感光性とすぐれた分散性とを有する。

【0030】光受容体の基板は導電性材料で同基板全体が形成される、あるいは導電性の表面をもつ絶縁性材料で同基板を形成してもよい。基板の有効厚さは一般に約100ミル未満であり、好適には約1から50ミルである。ただし所望によりこの範囲外の厚さでもよい。基板層の厚さは経済性や構造上の問題等を含めた多くの要因に基づくものである。したがって悪影響がない限り、基板層の実際の厚さは100ミル以上あるいは極薄であってもよい。特に好適な実施形態における基板層の厚さは約3から10ミルである。基板は不透明または実質的に透明のいずれでもよい。また所望の機械的性質をもつ多数の適当な材料で基板を構成することもできる。

【0031】導電性の表面と同一の材料で基板全体を構成してもよい、あるいは導電性の表面が単に基板上の塗膜であってもよい。該導電性塗膜表面用として各種の適当な導電性材料が使用できる。代表的な導電性材料として、銅、真ちゅう、ニッケル、亜鉛、クロム、ステンレス鋼、導電性プラスチックおよびゴム、アルミニウム、半透明アルミニウム、鋼、カドミウム、チタン、銀、金、導電性付与紙、インジウム、錫、錫酸化物およびイ

ンジウム-錫酸化物を含む金属酸化物等がある。前記紙への導電性の付与は、紙中に導電性付与に適した材料を含有させるかあるいは高温雰囲気中での処理によって行う。この高温雰囲気は導電性を付与するのに十分な水分を含むものである。基板層の厚さは光受容体の用途に応じて広い範囲で変化する。一般に導電層の厚さは約 50 オングストロームから数 cm の範囲にある。ただし要求次第でこの範囲外の厚さでもよい。フレキシブルな光受容体が希望される場合は一般に同厚さは約 100 から 750 オングストロームの範囲にされる。

【0032】この他に、従来からある各種の有機および無機材料で基板を構成することもできる。代表的な基板材料として知られるものに各種樹脂などの非導電性絶縁材料がある。限定するものではないが同絶縁材料として、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、紙、ガラス、プラスチック、および (E. I. Du Pont 提供の) MYLAR™ または (ICI Americans, Inc. 提供の) MELINEX™ などのポリエステル等がある。必要に応じて導電性材料を絶縁性基板上に塗布してもよい。さらに、チタンまたはアルミニウム処理された MYLAR™ などのメタライズ化プラスチックで基板を構成することもできる。この場合メタライズされた表面は光発電層または基板と光発電層間に位置した別の層と接触している。この塗布形あるいは無塗布形基板は柔軟あるいは強直のいずれにもできると共に、平板状、円筒状、巻物状、エンドレスのフレキシブルベルト状等の様々な形状にすることができる。基板の外表面は酸化アルミニウム、酸化ニッケル、酸化チタン等の金属酸化物で好適に形成される。

【0033】本実施形態では基板と基板上の塗布層との間に中間接着層を介在させることが接着性向上のために望ましい。該接着層を用いた場合、同層の厚みは好適には乾燥後で約 0.1 から 5 μm である。ただしこの範囲外の厚みも可能である。代表的な接着層として、ポリエステル、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリメチルメタクリレート並びにこれらの混合物等の高分子膜がある。基板表面は金属酸化物層あるいは接着層のいずれでもよく、このため「基板」とは接着層を設置したもしくは設置しない金属酸化物層を含むものとする。

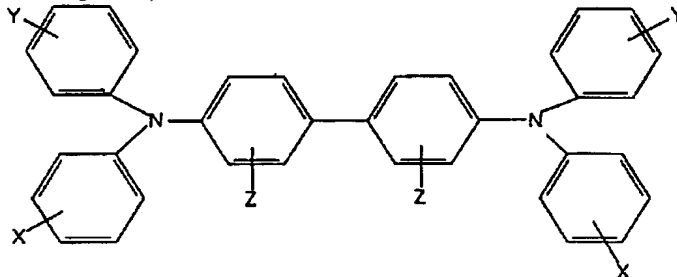
【0034】光発電層の有効厚さは、一例として約 0.05 から 10 μm もしくはそれ以上であり、本実施形態における同層の厚みは約 0.2 から 2 μm である。同層の厚みは基本的に層中の電荷発生材料濃度に依存しており、通常同濃度は層中の重量比で約 5 から 100% の範囲で変動する。多くの場合 100% の値は、光発電層の形成が光受容体上への電荷発生層の真空蒸着、または同材料の無バインダ分散体の塗布によって行われた時に生じる。本発明の方法で作製したベンゾイミダゾールペリレンは無バインダ系の材料用として特に適するものの例

である。光発電物質がバインダ材と混在している時は、同物質はバインダ中に約 20 から 95 重量%の範囲で好適に含まれ、特に好適には約 50 から 80 重量%の範囲で含まれる。一般にこの層は約 90 から 95% もしくはそれ以上の入射光線を十分吸収できる厚みをもつことが望ましい。同入射光線は像形成時あるいは印刷の露光工程時に該層に照射されるものである。基本的に同層の最大厚さは構造上の問題等の要因に依存している。前記構造上の問題として、選択された光発電性合成物の種類、他の層の厚み、およびフレキシブルな光受容体が要求されているかどうかなどがある。好適には本実施形態におけるベンゾイミダゾールペリレン電荷発生材料は樹脂系バインダ中に分散せずに使用される。

【0035】本発明の光受容体中使用される代表的な電荷輸送層の例として、米国特許第 4,265,990 号、4,609,605 号、4,297,424 号および 4,921,773 号 (いずれも本出願明細書の参考文献) 記載のものがある。また有機系の電荷輸送材料も使用可能である。

【0036】代表的な電荷輸送材料、とりわけホール輸送材料として (限定するものではないが) 米国特許第 4,306,008 号、4,304,829 号、4,233,384 号、4,115,116 号、4,299,897 号、4,081,274 号および 5,139,910 号 (いずれも本出願明細書の参考文献) に記載された各タイプのホール輸送性分子があり、これらの材料を本発明の光受容体用として適宜選択することができる。代表的なジアミン系ホール輸送材料として、N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (3-メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (4-メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (2-メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (3-エチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (4-エチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (4-n-プロピルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (3-クロロフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (4-クロロフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス (フェニルメチル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - テトラフェニル- [2, 2' - ジメチル- 1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - テトラ- (4-メチルフェニル)

ル) - [2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メチルフェニル) - [2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(2-メチルフェニル) - [2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル) - [2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジアミ



式中、X、YおよびZは、水素、例として1から約25の炭素原子をもつアルキル群、およびハロゲン（好ましくは塩素）からなる群から選択される。またX、YおよびZの少なくともひとつは単独で存在するアルキル群の一種または塩素である。YおよびZが水素である場合は、電荷輸送性分子はN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(アルキルフェニル) - (1, 1'-ビフェニル) - 4, 4'-ジアミンあるいはN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(クロロフェニル) - (1, 1'-ビフェニル) - 4, 4'-ジアミンである。前記アルキルフェニルにおけるアルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル等がある。

【0039】前記電荷輸送性材料は電荷輸送層中に一定の有効量存在する。同有効量は一般に約5から90重量%であり、好適には約20から75重量%、特に好適には約30から60重量%である。

【0040】前記輸送層に用いる高絶縁性の透明樹脂成分あるいは不活性のバインダ樹脂材料の例として（限定するものではないが）、米国特許第3, 121, 006号（本出願明細書の参考文献）記載の材料等がある。特に適当な有機樹脂材料の例として（限定するものではないが）、ポリカーボネート、高分子アクリレート、高分子ビニル、高分子セルロース、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ、並びにこれら樹脂のブロック共重合体、ランダム共重合体または交互共重合体、およびこれらの混合等がある。電気的に不活性なバインダ材料として好適なものに平均分子量が約20, 000から100, 000のポリカーボネート樹脂があり、特に平均分子量約50, 000から100, 000の範囲のものがより好適である。一般に樹脂バインダは約5から90重量%、好適には約20から75重量%の活性物質を含んでいる。

ン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル) - ビレニル-1, 6-ジアミン等がある。

【0037】本発明の実施形態における好適なホール輸送層はきわめて効率のよい電荷輸送を行なうことができるものであり、次の一般式で表される（あるいは基本構成が表される）アリルジアミン成分からなる。

【0038】

【化1】

【0041】状況に応じて類似のバインダ材を光発電層用として選択することができる。同バインダ材として（限定するものではないが）、ポリエステル、ポリビニルブチラール、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリビニルホルマル、ポリビニルアセテートおよび米国特許第3, 121, 006号（本出願明細書の参考文献）開示のバインダ類がある。

【0042】状況に応じて任意に、該光導電性光受容体の導電性基板と光発電層との間に電荷ブロック層を介在させてもよい。同ブロック層は酸化アルミニウム等の金属酸化物あるいはシランやナイロンなどの材料で形成される。さらにこの層に適した材料の例として（限定するものではないが）、ポリイソブチルメタクリレート、スチレン/n-ブチルメタクリレートなどのスチレン-アクリル共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリカーボネート、アルキル置換型ポリスチレン、スチレン-オレフィン共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリテルペン、シリコンエラストマおよびこれらの混合物並びに共重合物等がある。この電荷ブロック層の主な目的は充電時および充電後の基材からの電荷注入を防止することである。この層は適当な有効厚さを有しており、同厚さは好適には約50オングストローム以下から約10μm、より好適には約2μm未満である。

【0043】さらに状況に応じて任意に、光受容体のホールブロック層と光発電層間に接着性の中間層を介在させてもよい。同中間層は、ポリエステル、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン等の高分子材料からなり、一般に厚さは約0.6μm以下である。

【0044】本実施形態において、本発明のベンゾイミダゾールペリレン電荷発生性化合物は可視波長域での感光性を向上させる機能をもつ。特に約400nmから800nmの波長域に感光性をもつ画像形成素子が本発明



の実施形態で提供されており、これにより該画像形成素子はカラー複写、画像表示および印刷等の用途に対して特に有用なものになっている。この場合の印刷は一般に約600nmから800nmでの感度を必要とする赤色LEDやダイオードレーザ印刷法などを指す。

【0045】また本発明は本明細書開示の光受容体を用いた画像形成方法も含む。同方法は、本発明の光受容体上への静電潜像の生成、樹脂やカーボンブラックなどの顔料および電荷付与剤からなるトナーによる該潜像の現像、および該現像した静電像の基板への転写の各工程からなる。必要に応じて任意に前記転写像を基板に定着することもできる。同現像は、カスケード、タッチダウン、パウダークラウド (powder cloud) および磁気ブラシ等の多くの既存の現像法によって行われる。現像後の像の基板への転写はコロトロン (colotron) やバイアスロールの利用を含む各種の適当な方法を用いて行なわれる。定着処理は、フラッシュ溶融、熱溶融、加圧溶融、蒸気溶融等の各種の適当な方法を用いて行なわれる。基板としては、紙およびOHP用紙などの静電複写や静電印刷で一般に使用される各種材料が使用できる。また従来技術を用いてこれらの現像方法に変形を加えることができることは明らかである。

【0046】また本発明の方法がベンゾイミダゾールペリレンを電荷発生材料に用いた光受容体に限定されないこともきわめて明白である。むしろ本発明の分散粉砕法は、光受容体における特定の光誘起放電曲線と電気応答特性とを電荷発生材料の粉砕時間によってのみ選択できるようにするものであり、他材料の処理にも難なく適用できる。本発明の実施形態に使用できる他の適当な電荷発生材料の例として、非晶質セレン、三方晶セレンおよびセレン-テルル、セレン-テルル-ヒ素およびセレン-ヒ化物などのセレン合金などの無機光導電性粒子；米国特許第3,357,989号記載のX形無金属フタロシアニン、バナジルフタロシアニンおよび銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料；ジプロモアントロン；スクアリリウム；キナクリドン；米国特許第3,442,781号記載の2,4-ジアミノ-トリアジン置換のジプロモアントロン顔料；Allied Chemical社提供の商標Indofast Double Scarlet、Indofast Violet Lake B、Indofast Brilliant ScarletおよびIndofast Orange等の多環式キノン等がある。

【0047】次に好適な一実施例にしたがって発明の詳細な説明を行なう。部およびパーセントは表示がない限りすべて重量比である。

#### 【0048】

##### 【実施例】

実施例1：アルミニウム基板、ブロック層、電荷発生層および電荷輸送層をもつ多層構造の光受容体を形成す

る。本実施例において光受容体は600Vの $V_{ddp}$ で約 $44V\cdot cm^2/erg$ の感度 ( $dV/dX$ ) および100Vで約 $24erg/cm^2$ の光強度をもつことを要求される。

【0049】光受容体の形成に用いる基板はホーニングされたアルミニウム基板である。このアルミニウム基板上にブロック層を塗布する。ブロック層はLuckamide (ダイニッポンインク社製のポリアミノアミド樹脂) を用いて1.5 $\mu m$ 厚さに形成する。このブロック層の形成は、該Luckamideを適当な溶剤と混合して基板上に浸漬塗布することで行なう。後続の処理を行なう前に同Luckamideブロック層の乾燥を行なう。ただしこの乾燥処理は必ずしも必要なものではない。

【0050】ブロック層の塗布後、電荷発生層の塗布を行なう。同電荷発生層は350mm/minの速度で0.5 $\mu m$ 厚さに塗布する。この電荷発生層の塗布は浸漬塗布法により行い、同層が1.0以上の光学濃度をもつようにする。該電荷発生層の形成用材料としてベンゾイミダゾールペリレンとPVB B79 (Monsanto製ポリビニルブチラル樹脂) の溶液を用いる。同溶液におけるP:B比 (高分子バインダ (ポリビニルブチラル) に対するポリベンゾイミダゾールペリレンの比) は68:32とする。このベンゾイミダゾールペリレンとPVB B79とをn-ブチルアセテート中に分散して、固形分重量比が7%の分散体を作製する。

【0051】本実施例における前記ベンゾイミダゾールペリレンの作製はバルク状のベンゾイミダゾールペリレンを原料にして行なう。同作製において該原料を本発明の方法で適当な粒径まで粉砕し、これにより所望の電気応答特性を得るようにする。該ベンゾイミダゾールペリレンは再循環モードに設定されたダイノミル (0.6L容器) 中で分散粉砕を施される。同ミルで使用される粉砕媒体は粒径450 $\mu m$ の酸化ジルコニウム粒子である。また同ミルの駆動は2000rpmの速度と150ml/minの流量で行われる。バッチ寸法は5Lに設定する。本受容体の電荷発生層に用いるためにベンゾイミダゾールペリレンに4時間の粉砕を施し、粒径を0.14 $\mu m$ にする。本実施例における粒径の測定はHoriba CAPA 700遠心分離装置を用いて行なう。

【0052】電荷発生層が乾燥しない間に、電荷発生層上に電荷輸送層を塗布する。電荷輸送層の作製は、60重量部のPCZ-400 (ミツビシガスケミカル社提供のポリカーボネート樹脂) と40重量部のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス [3-メチルプロピル] - [1, 1'-ビフェニル] -4, 4'-ジアミンとの溶液を電荷発生層上に24 $\mu m$ の層厚で塗布して行なう。この電荷輸送層の塗布は浸漬塗布法によって行なう。

【0053】次にAdvanced Products

Concepts and Technologies  
s 製エリアスキャナを用いて光受容体の電気応答特性の評価を行なう。この光受容体は600Vの $V_{ddp}$ で44  $V \cdot cm^2 / erg$ という所望の感度 $dV/dX$ と100Vで24  $erg/cm^2$ という所望の光強度を備えている。

【0054】実施例2～10：実施例1と同一の手順にしたがい、かつ同一の材料を用いて複数の多層構造光受容体を作製する。ただし実施例2～10ではベンゾイミダゾールペリレンの粉碎をそれぞれ別々の時間で行い、作製後の光受容体がそれぞれ別々の所望感度域と光強度

をもつようにする。実施例2～10における粉碎時間、粉碎後のベンゾイミダゾールペリレンの粒径、感度域、および光強度を表1に示す。

【0055】実施例1～10の各光受容体はそれぞれの所望の各現像条件下ですぐれた画質を示す。これらの実施例は、本発明の方法を用いることにより同一材料を使用しつつ光受容体の電気応答特性を所望の各値に調製できることを示している。

【0056】

【表1】

実施例	粉碎時間 (hr)	平均粒径 ( $\mu m$ )	$dV/dX$ ( $V \cdot cm^2 / erg$ )	X ( $erg/cm^2$ )
1	4	0.14	44	24
2	7	0.09	55	21
3	11	0.10	60	17
4	15	0.08	62	15
5	19	0.08	65	14
6	25	0.06	68	13
7	30	0.06	72	13
8	35	0.06	73	13
9	40	0.06	74	12
10	65	0.05	90	9

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、用途に応じて粉碎時間

を調整し、光受容体の所望感度域と光強度を調節することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ヒューイージェン ユー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ピッツ  
フォード フォール メドウ ドライブ  
31